

Übungsblatt 7 (zu bearbeiten bis 12.12.2016)**Aufgabe 24: Theorie des Übergangszustands**

Die Reaktion $F + H_2 \rightarrow HF + H$ ist eine der am besten untersuchten chemischen Elementarreaktionen. Sie stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in dem Reaktionssystem $H_2 + F_2 \rightarrow 2 HF$ dar, das für den chemischen HF-Laser bedeutsam ist. Darüber hinaus ist sie eine wichtige Modellreaktion, an der zahlreiche Experimente und Theorien getestet wurden. Eine theoretisch berechnete Potentialhyperfläche wird durch die in der Tabelle angegebenen Molekülparameter beschrieben (Frisch et al., Chem. Phys. Lett. 114 (1985) 1).

Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Reaktion $F + H_2 \rightarrow HF + F$ bei 300 K mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes explizit. Verwenden Sie dazu die in der Tabelle angegebenen Molekülparameter: R_i bezeichnet die Gleichgewichts-Kernabstände, ν_i die Frequenzen der Normalschwingungen, I die Trägheitsmomente und g_{elec} die Entartungen der elektronischen Grundzustände der beteiligten Spezies. E^\ddagger ist die Differenz der Nullpunktenergien von Eduktzustand und aktiviertem Komplex. ν_4 bezeichnet den kritischen Freiheitsgrad.

Hinweise: (i) Der Übergangszustand hat eine lineare Gleichgewichtskonformation. (ii) Beiträge von elektronisch angeregten Zuständen können vernachlässigt werden. (iii) Bei der Rotationszustandssumme des H_2 -Moleküls ist ein statistischer Faktor von 2 zu berücksichtigen (2 nicht unterscheidbare H-Atome).

Vergleichen Sie abschließend mit dem experimentellen Wert: $k_{exp} = 2 \cdot 10^{11} \exp(-800 K/T)$ $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$ (Homann et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74 (1970) 585).

Parameter	F ... H _a -H _b	F	H ₂
$R_2(F-H) / \text{Å}$	1.602		
$R_1(H-H) / \text{Å}$	0.756		0.7417
ν_1 / cm^{-1}	4007.6		4395.2
ν_2 / cm^{-1}	397.9		
ν_3 / cm^{-1}	397.9		
ν_4 / cm^{-1}	(310.8)		
$E^\ddagger / kJ mol^{-1}$	6.57		
M / amu	21.014	18.9984	2.016
$I / amu \text{ Å}^2$	7.433		0.277
g_{elec}	4	4	1